

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-139700**

(43)Date of publication of application : **26.05.1998**

(51)Int.Cl. **C07C 31/36**
C07C 29/62
C07C 31/42

(21)Application number : **08-316934**

(71)Applicant : **TOAGOSEI CO LTD**

(22)Date of filing : **14.11.1996**

(72)Inventor : **ITO NAKAZU**
HIROSE SHUNRYO

(54) PRODUCTION OF 1,1-BIS (CHLOROMETHYL)-1 HYDROXYMETHYLPROPANE AND 1-MONO(CHLOROMETHYL)-1,1-BIS (HYDROXYMETHYL) PROPANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound in one step and high yield by remarkably decreasing the amount of a lower aliphatic carboxylic acid compared with conventional process.

SOLUTION: The objective compound is produced by reacting trimethylolpropane(TMP) with hydrogen chloride gas in the presence of 0.01-0.2mol of a 2-5C lower aliphatic carboxylic acid (preferably acetic acid or propionic acid) based on 1.0mol of TMP. The reaction is preferably carried out while distilling out produced water from the reaction system. As necessary, an organic compound capable of forming an azeotropic mixture with water except for alcohols and esters (e.g. benzene, toluene or xylene) can be used as the reaction solvent. The amount of hydrogen chloride gas supplied to the system is preferably 1.0-10.0mol based on 1.0mol of TMP. The objective compound is useful as an intermediate raw material for a compound having an oxetan ring enabling ring-opening polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **20.01.1999**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **3228156**

[Date of registration] **07.09.2001**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Search Strategy
(Patent No.)(JP 10139700)

129:54112

Preparation of 1,1-bis(chloromethyl)-1-hydroxymethylpropane and
1-mono(chloromethyl)-1,1-bis(hydroxymethyl)propane.

Ito, Naokazu; Hirose, Toshiro (Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd., Japan). Jpn.
Kokai Tokkyo Koho JP 10139700 A2 26 May 1998 Heisei, 4 pp. (Japanese).
(Japan). CODEN: JKXXAF. CLASS: ICM: C07C031-36. ICS: C07C029-62;
C07C031-42. APPLICATION: JP 96-316934 14 Nov 1996. DOCUMENT TYPE:
Patent CA Section: 23 (Aliphatic Compounds)

Title compds. are prepd. by reaction of trimethylolpropane (I) with HCl in the
presence of 0.01-0.2 mol equiv. C₂₋₅ aliph. carboxylic acids (based on I). Gaseous
HCl was fed into a reactor contg. I, glacial AcOH, and m-xylene while H₂O was
removed at 140-150° for 7 h to give MeCH₂C(CH₂Cl)₂CH₂OH and
MeCH₂C(CH₂OH)₂CH₂Cl with 4% and 88% selectivity, resp. at 99% conversion.

Keywords

trimethylolpropane chlorination hydrogen chloride
aliph carboxylic acid chlorination trimethylolpropane
chloromethylhydroxymethylpropane prepn

Index Entries

Aliphatic carboxylic acids

C₂₋₅; prepn. of (chloromethyl)propanes by chlorination of trimethylolpropane with
HCl in presence of aliph. carboxylic acids

Chlorination

Organic solvents

prepn. of (chloromethyl)propanes by chlorination of trimethylolpropane with HCl
in presence of aliph. carboxylic acids

5381-54-4

16081-43-9

64-19-7, reactions

77-99-6

7647-01-0, reactions

prepn. of (chloromethyl)propanes by chlorination of trimethylolpropane with HCl
in presence of aliph. carboxylic acids

108-38-3, uses

120-82-1

solvent; prepn. of (chloromethyl)propanes by chlorination of trimethylolpropane
with HCl in presence of aliph. carboxylic acids

1/1 DWPX - (C) The Thomson Corp.
 AN - 1998-357439 [31]
 XA - C1998-109933
 TI - Method for production of 1,1-bis(chloromethyl)-1-hydroxymethylpropane used as intermediates for compounds having oxetane ring which can undergo ring-opening polymerisation
 DC - A41 E16
 PA - (TOAG) TOA GOSEI CHEM IND LTD
 IN - HIROSE S; ITO N
 NP - 2
 NC - 1
 PN - JP10139700 A 19980526 DW1998-31 C07C-031/36 Jpn 4p *
 AP: 1996JP-0316934 19961114
 - JP3228156 B2 20011112 DW2001-74 Jpn 4p
 FD: Previous Publ JP10139700 A
 AP: 1996JP-0316934 19961114
 PR - 1996JP-0316934 19961114
 IC - C07C-029/62; C07C-031/36; C07C-031/42; C07C-029/00; C07C-031/00
 ICAA- C07C-029/62 [2006-01 A F I R - -]; C07C-031/36 [2006-01 A L I R - -]
 ; C07C-031/42 [2006-01 A L I R - -]
 ICCA- C07C-029/00 [2006 C F I R - -]; C07C-031/00 [2006 C L I R - -]
 AB - JP10139700 A
 Method for production of 1,1-bis(chloromethyl)-1-hydroxymethylpropane or 1-mono(chloromethyl)-1,1-bis(hydroxymethyl)propane by reacting trimethylol and hydrogen chloride gas comprises conducting the reaction in the presence of 0.01-0.2 mole of 2-5C lower aliphatic carboxylic acid per 1.0 mole of trimethylolpropane.
 - USE: 1,1-Bis(chloromethyl)-1-hydroxymethylpropane (BCP) and 1-mono(chloromethyl)-1,1-bis(hydroxymethyl)propane (MCP) are used as intermediates for compounds having oxetane ring which can undergo ring-opening polymerisation.
 - ADVANTAGE: BCP and MCP can be easily produced in good yields by simple process of one step via no intermediate esters.
 MC - CPI: A01-E08 E10-E04C E10-E04F
 UP - 1998-31
 UE - 2001-74

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139700

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 31/36

C 0 7 C 31/36

29/62

29/62

31/42

31/42

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-316934

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 11月14日

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋 1 丁目14番 1 号

(72) 発明者 伊藤 直和

愛知県名古屋市中区船見町 1 番地の 1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 広瀬 俊良

愛知県名古屋市中区船見町 1 番地の 1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 1, 1-ビス (クロロメチル) -1-ヒドロキシメチルプロパンおよび1-モノ (クロロメチル) -1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) プロパンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 簡素な工程で、かつ収率良く 1, 1-ビス (クロロメチル) -1-ヒドロキシメチルプロパンまたは 1-モノ (クロロメチル) -1, 1-ヒドロキシメチルプロパンを製造する方法を提供する。

【解決手段】 トリメチロールプロパン 1. 0 モル当たり、炭素数が 2 ~ 5 個の低級脂肪族カルボン酸を 0. 0 1 ~ 0. 2 モル存在させて、トリメチロールプロパンと塩化水素ガスを反応させることにより、1, 1-ビス (クロロメチル) -1-ヒドロキシメチルプロパンまたは 1-モノ (クロロメチル) -1, 1-ヒドロキシメチルプロパンを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】トリメチロールフロハンと塩化水素ガスを反応させて、1, 1-ビス(クロロメチル)-1-ヒドロキシメチルフロハンまたは1-モノ(クロロメチル)-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)フロハンを製造する方法において、トリメチロールフロハン1.0モル当たり、炭素数が2～5個の低級脂肪族カルボン酸を0.01～0.2モル存在させて反応させることを特徴とする1, 1-ビス(クロロメチル)-1-ヒドロキシメチルフロハンまたは1-モノ(クロロメチル)-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)フロハンの製造方法

【請求項 2】水と共沸組成物を形成する有機化合物のうち、アルコール類およびエステル類を除く有機化合物を反応溶媒に用い、生成する水を反応系内から留去させながら反応させることを特徴とする請求項 1 記載の1, 1-ビス(クロロメチル)-1-ヒドロキシメチルフロハンまたは1-モノ(クロロメチル)-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)フロハンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トリメチロールフロハン(以下、「TMP」という。)と塩化水素ガスを反応させ、1, 1-ビス(クロロメチル)-1-ヒドロキシメチルフロハン(以下、「BCP」という。)または1-モノ(クロロメチル)-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)フロハン(以下、「MCP」という。)を製造する方法に関するものである。例えば、BCPおよびMCPは開環重合が可能なオキセタン環を有する化合物の中間原料として有用である。

【0002】

【従来の技術】BCPの製造方法としては、トリクロロベンゼン溶媒中、180℃～200℃の加熱条件において、TMPとTMPの等モル以上の酢酸の混合物に塩化水素ガスを供給し、生成する水を留去させながら反応させて、BCPの酢酸エステル体を得た後、過剰のメタノールを加え、加熱しながら少量の塩化水素ガスを供給し、生成する酢酸メチルおよび過剰なメタノールの共沸混合物を留去させながら、前記BCPの酢酸エステル体のエステル交換反応を行い、BCPを製造する方法が知られている(工業化学雑誌、第67巻、第485頁)。しかしながら、前記方法では、中間体であるBCPの酢酸エステル体とメタノールのエステル交換反応を行う工程が必要であり、また、利用価値の乏しい酢酸メチルとメタノールの共沸混合物が副生する等の問題があり、工業的には経済面において満足できるものではない。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エステル交換反応工程を要することなく、工業的に簡易な工程で、かつ経済的にBCPまたはMCPを製造する方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、TMPと塩化水素ガスの反応において、酢酸等の炭素数が2～5個の低級脂肪族カルボン酸の使用量を従来の方法より著しく減少させることにより、中間体であるBCPのエステル体を経由せずに、一段階でBCPおよびMCPを収率良く製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明はトリメチロールフロハンと塩化水素ガスを反応させて、1, 1-ビス(クロロメチル)-1-ヒドロキシメチルフロハンまたは1-モノ(クロロメチル)-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)フロハンを製造する方法において、トリメチロールフロハン1.0モル当たり、炭素数が2～5個の低級脂肪族カルボン酸を0.01～0.2モル存在させて反応させることを特徴とする1, 1-ビス(クロロメチル)-1-ヒドロキシメチルフロハンまたは1-モノ(クロロメチル)-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)フロハンの製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明における炭素数が2～5個の低級脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸およびイソ吉草酸などが挙げられるが、これらの中でも、入手し易さおよび工業的な取扱い易さの面から酢酸およびプロピオン酸が好ましい。炭素数が6個以上の脂肪族カルボン酸の場合は反応速度が遅くなる。前記炭素数が2～5個の低級脂肪族カルボン酸の使用量は、TMP1.0モル当たり0.01～0.2モルである。0.01モル未満であると、十分な反応速度が得られず、一方、0.2モルを越えても反応速度が増加せず、逆にBCPおよびMCPのエステル体の生成量が増加する。これらのエステル体は蒸留などの手段により分離回収して原料として再使用できるものの、循環量が多くなるため経済的でない。

【0007】本発明の製造方法は、TMPと前記炭素数が2～5個の低級脂肪族カルボン酸の混合液に、塩化水素ガスを連続的に供給し、生成する水を反応系内から留去させながら反応を行うことが好適である。従って、生成する水が留去する温度および圧力条件で反応を行うことが望ましく、好適な温度は50℃～250℃、更に好ましくは100～200℃である。50℃より低い温度では十分な反応速度が得られるとは言えず、一方、250℃を超える温度ではポリマー状物質などの副生物が増加する恐れがある。また、塩化水素ガスの供給速度および供給量については、未反応の塩化水素ガスが再使用が可能のため、何等制限されるものではないが、TMP1.0モルに対して、塩化水素ガス1.0～10.0モル供給することが好ましい。

【0008】前記反応において、反応に用いる原料およ

び反応生成物に対して不活性な化合物を反応溶媒として用いることができる。反応溶媒としては、上記のように水と共沸組成物を形成する化合物が適しており、それらのうちアルコール類とエステル類を除く有機化合物が特に適しており、その使用によって水の留出が容易となり、反応を円滑に行うことができる。好適な反応溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、1, 2 - ジクロロエタンおよびテトラクロロエチレンなどが挙げられる。なお、アルコール類およびエステル類は反応の進行を阻害する恐れがある。反応溶媒の量としては、反応器内における原料および反応生成物の合計 1. 0 重量部に対して 0. 1 ~ 1 0 0 重量部が好ましく、さらに好ましくは 0. 2 5 ~ 4 0 重量部である。1 0 0 重量部を越えると、単位容積あたりの収量の低下および反応溶媒の回収にかかるエネルギーの増大などの面で経済的とは言えず、一方、0. 1 重量部より少ない量では、反応溶媒を用いる効果が発現されるとは言えない。

【0 0 0 9】本発明の製造方法は回分式、半回分式および連続式いずれの方式でも行うことができる。回分式では、TMP、低級脂肪族カルボン酸および必要に応じ反応溶媒を反応器に仕込み、次いで、塩化水素ガスを供給し、生成する水を反応系内から留去させながら反応を行い、所定量の水が留出したら反応を終了させる。一方、連続式では、TMP、低級脂肪族カルボン酸、必要に応じて反応溶媒および塩化水素ガスを反応器に連続的に供給し、生成する水を留去させながら反応を行い、原料の供給量に応じて、反応液を抜き出せばよい。また、反応器としては、槽型、管型あるいは反応液と塩化水素ガスを向流あるいは並流接触させる塔型（充填物を詰めてもよい）などを用いることができる。

【0 0 1 0】前記製造方法で得られた反応液は、必要に応じて使用した反応溶媒、原料のTMPならびに生成物であるBCP、MCPおよびそれらのエステル体などの混合液であり、蒸留などの操作によって、目的物のBCPおよびMCPを分離精製できる。なお、回収されたTMP、反応溶媒および前記エステル体は反応器にリサイクルさせて再使用できる。

【0 0 1 1】本発明の製造方法は、原料であるTMPを塩素化させて、BCPまたはMCPを得るものであるが、これらが同時に製造されても良く、特にMCPはBCPの中間体でもある。前記塩化水素ガスの供給量、反応温度および反応時間を調整することによって、任意の比率でBCPおよびMCPを得ることができる。

【0 0 1 2】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明を具体的に説明する。

【0 0 1 3】実施例 1 ~ 3

3 0 0 m l の 4 ツロフラスコに、1. 0 モルのTMP、0. 1 モルの氷酢酸および反応溶媒として m - キシレン

を 1 0 0 m l 仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら、常圧下で還流状態になる約 1 4 0 °C まで加熱し、塩化水素ガスを 0. 2 5 モル/時間の供給量で供給し、反応を開始した。その後も攪拌しながら、還流状態を維持すべく、徐々に温度上昇させながら、水および m - キシレンを留出させ、液々分離した後、キシレン層のみを反応器に戻しながら、後記表 1 に示す時間反応を行った。また、最終反応温度も表 1 に記載する。

【0 0 1 4】反応終了後、反応液組成をガスクロマトグラフィーにより分析し、TMP の転化率、BCP、MCP および各エステル体の選択率を求めた。その結果を表 1 に示す。なお、TMP の転化率および各生成物の選択率は以下の式により算出した。下記式において、% は全てモル基準である。また、下記式および表 1 における BCP E は BCP のエステル体を示し、MCP E は MCP のモノエステル体およびジエステル体の合計を示す。

$$\text{TMP 転化率 (\%)} = (1 - \text{未反応 TMP} / \text{仕込み TMP}) \times 100$$

$$\text{BCP 選択率 (\%)} = \text{生成 BCP} \div (\text{仕込み TMP} - \text{未反応 TMP}) \times 100$$

$$\text{MCP 選択率 (\%)} = \text{生成 MCP} \div (\text{仕込み TMP} - \text{未反応 TMP}) \times 100$$

$$\text{BCP E 選択率 (\%)} = \text{生成 BCP E} \div (\text{仕込み TMP} - \text{未反応 TMP}) \times 100$$

$$\text{MCP E 選択率 (\%)} = \text{生成 MCP E} \div (\text{仕込み TMP} - \text{未反応 TMP}) \times 100$$

【0 0 1 5】実施例 4

氷酢酸の添加量を 0. 1 5 モルにした以外は、実施例 2 と同様な条件で反応を行った。結果を表 1 に示す。

【0 0 1 6】実施例 5

氷酢酸の添加量を 0. 0 5 モルにした以外は、実施例 2 と同様な条件で反応を行った。結果を表 1 に示す。

【0 0 1 7】実施例 6

m - キシレンを使用しなかった以外は、実施例 2 と同様な条件で反応を行った。結果を表 1 に示す。

【0 0 1 8】実施例 7

m - キシレンの代わりに 1, 2, 4 - トリクロロベンゼンを用いた以外は実施例 3 と同様な条件で反応を行った。結果を表 1 に示す。

【0 0 1 9】比較例 1

5 0 0 m l の 4 ツロフラスコに、1. 0 モルのTMP、1. 0 モルの氷酢酸および 1 0 0 m l の m - キシレンを仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら、常圧下で還流状態になる約 1 3 0 °C まで加熱し、塩化水素ガスを 0. 2 5 モル/時間の供給量で供給し、反応を開始した。その後も攪拌しながら、還流状態を維持すべく、徐々に温度を上げながら、水と m - キシレンを留出させ、液々分離した後、キシレン層のみを反応器に戻しながら、1 4 時間反応を行った。反応終了後、反応液を少量サンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより、反応

10

20

30

40

50

液組成を求めた。その結果を表 1 に示す。

【0020】次に、2.0モルのメタノールを加え、約 70℃まで加熱し、塩化水素ガスを 0.05モル/時間の供給量で供給し、エステル交換反応を開始した。その後、徐々に反応温度を上げながら、メタノールと酢酸メチルを留出させ、8時間後に反応を終了した。反応終了後、ガスクロマトグラフィにより、反応液組成を求め

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1		比較例 2
								エステル交換反応前	エステル交換反応後	
反応時間 (Hr)	7	14	21	14	18	14	21	14	8	14
最終反応温度 (℃)	150	165	170	165	165	165	170	165	160	165
TMPの転化率 (%)	99	100	100	100	100	100	100	100	100	100
BCPの選択率 (%)	4	42	77	44	43	15	43	18	58	30
MC Pの選択率 (%)	88	49	14	43	54	77	48	10	42	32
BCPEの選択率 (%)	2	8	8	11	3	1	7	40	0	24
MCPEの選択率 (%)	6	1	1	2	1	7	2	32	0	14

【0023】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、トリメチロールプロパンおよび塩化水素ガスを原料として、1, 1-ビス (クロロメチル) -1-ヒドロキシメチルプロパ

ンまたは1-モノ (クロロメチル) -1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) プロパンを、簡素な工程で容易に収率よく製造することができる。

【0021】比較例 2

水酢酸の添加量を 0.5モルとした以外は、実施例 2と同様な条件で反応を行った。その結果を表 1 に示す。

【0022】

【表 1】

ンまたは1-モノ (クロロメチル) -1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) プロパンを、簡素な工程で容易に収率よく製造することができる。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10139700 A**(43) Date of publication of application: **26.05.98**

(51) Int. Cl

C07C 31/36
C07C 29/62
C07C 31/42

(21) Application number: **08316934**(22) Date of filing: **14.11.96**(71) Applicant: **TOAGOSEI CO LTD**

(72) Inventor: **ITO NAKAZU**
HIROSE SHUNRYO

(54) **PRODUCTION OF 1,1-BIS (CHLOROMETHYL)-1
 HYDROXYMETHYLPROPANE AND
 1-MONO(CHLOROMETHYL)-1,1-BIS
 (HYDROXYMETHYL) PROPANE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound in one step and high yield by remarkably decreasing the amount of a lower aliphatic carboxylic acid compared with conventional process.

SOLUTION: The objective compound is produced by reacting trimethylolpropane(TMP) with hydrogen chloride gas in the presence of 0.01-0.2mol of a 2-5C lower

aliphatic carboxylic acid (preferably acetic acid or propionic acid) based on 1.0mol of TMP. The reaction is preferably carried out while distilling out produced water from the reaction system. As necessary, an organic compound capable of forming an azeotropic mixture with water except for alcohols and esters (e.g. benzene, toluene or xylene) can be used as the reaction solvent. The amount of hydrogen chloride gas supplied to the system is preferably 1.0-10.0mol based on 1.0mol of TMP. The objective compound is useful as an intermediate raw material for a compound having an oxetan ring enabling ring-opening polymerization.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO